

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. August 2001 (09.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/57142 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00973

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Januar 2001 (30.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 04 494.8 2. Februar 2000 (02.02.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1,  
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEGNER, Egon  
[DE/DE]; Marinstr. 8, 97209 Veitshöchheim (DE).  
SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Kupfergraben 13,  
48282 Emsdetten (DE). JANSING, Frank [DE/DE];  
Riedernstr. 1, 97941 Tauberbischofsheim (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, RZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS COATING MATERIAL THAT CAN BE HARDENED PHYSICALLY, THERMALLY OR THERMALLY AND WITH ACTINIC RADIATION AND THE UTILIZATION THEREOF

(54) Bezeichnung: PHYSIKALISCH, THERMISCH ODER THERMISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARER WÄSSRIGER BESCHICHTUNGSSTOFF UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention concerns an aqueous coating material that can be hardened physically, thermally or thermally and with actinic radiation, containing: A) at least one ionically and/or non-ionically stabilized polyurethane that is saturated, unsaturated and/or grafted with olefinically unsaturated compounds as binding agent; B) at least one coloring and/or effect-giving pigment and C) at least one colorless powder that is substantially inert, transparent or opaque in relation to the other components of the coating material and that has a mean particle size ranging from 1.0 to 10.0  $\mu\text{m}$ , whose particles have a density ranging from 0.8 to 3.6  $\text{gcm}^{-3}$ . The invention also relates to the utilization of the aqueous coating material for the production of monolayer and multilayer coloring and/or effect-giving enamels for primed and unprimed substrates.

(57) Zusammenfassung: Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer wässriger Beschichtungssstoff, enthaltend: A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel, B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs im wesentlichen inertes, transparentes oder opakes Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0  $\mu\text{m}$ , dessen Partikel eine Dichte von 0,8 bis 3,6  $\text{gcm}^{-3}$  aufweisen; sowie die Verwendung des wässrigen Beschichtungsstoffs für die Herstellung ein- und mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten.

WO 01/57142 A2

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

**Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung  
härtbarer wäßriger Beschichtungsstoff und seine Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen wäßrigen Beschichtungsstoff auf  
5 Polyurethanbasis und seine Verwendung zur Herstellung von ein- und  
mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen in der  
Automobilerst- und -reparaturalackierung, der industrielle Lackierung, inclusive  
Coil Coating und Container Coating, der Kunststofflackierung und der  
Möbellackierung.

10 Thermisch härtbare wäßrige Beschichtungsstoffe, welche ein Vernetzungsmittel,  
ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und ein gesättigtes, ungesättigtes  
und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropftes, ionisch und/oder  
nichtionisch stabilisiertes Polyurethan auf Basis aliphatischer, cycloaliphatischer,  
15 aliphatisch-cycloaliphatischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer und/oder  
cycloaliphatisch-aromatischer Polyisocanate enthalten, sowie die entsprechenden  
Lackierungen sind beispielsweise aus der Patentschrift EP-A-0 089 497, DE-A-44  
37 535, DE-C-197 22 862 oder DE-A-196 45 761 bekannt. Diese bekannten  
wäßrigen Beschichtungsstoffe, insbesondere die Wasserbasislacke, und die  
20 hiermit hergestellten ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden  
Lackierungen weisen sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften auf.

Enthalten die aus den bekannten Wasserbasislacken hergestellten ein- oder  
mehrschichtigen farb- und effektgebende Lackierungen Effektpigmente,  
25 insbesondere Metallic-Pigmente, kann es zur Bildung von sogenannten Wolken,  
d. h. von Hell-Dunkel-Schattierungen, kommen. Diese sind ein Hinweis auf  
Mängel der Dispergierung und/oder Orientierung der farb- und/oder  
effektgebenden Pigmente, insbesondere der Effektpigmente, in der Lackierung.  
Wolkige Lackierungen werden aber gerade bei besonders hochwertigen  
30 Produkten, die großflächige Lackierungen aufweisen, wie beispielsweise

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

2

Automobile, grundsätzlich nicht akzeptiert, weil solche Lackstörungen den Eindruck minderer Qualität des Gesamtprodukts (z. B. Automobil) erwecken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen thermisch härtbaren oder  
5 thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren wäßrigen Beschichtungsstoff  
bereitzustellen, der sehr gut als Wasserbasislack oder als Unidecklack zur  
Herstellung ein- und mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender  
Lackierungen, die eine deutlich verringerte Neigung zur Bildung von Wolken  
zeigen, geeignet ist. Darüber hinaus sollen die ansonsten vorzüglichen  
10 anwendungstechnischen Eigenschaften der bisher bekannten Wasserbasislacke  
und Unidecklacke nicht in Mitleidenschaft gezogen werden, sondern im vollen  
Umfang erhalten bleiben. Nicht zuletzt soll die Verringerung der Bildung von  
Wolken auch bei der Überlackierung der neuen Wasserbasislackschichten mit den  
unterschiedlichsten Klarlackierungen eintreten.

15

Demgemäß wurde der neue physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer  
Strahlung härtbare wäßrige Beschichtungsstoff gefunden, der

A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch  
20 ungesättigten Verbindungen gepropftes, ionisch und/oder nichtionisch  
stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel,

B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und

25 C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des  
Beschichtungsstoffs im wesentlichen inertes, transparentes oder opakes  
Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0  $\mu\text{m}$ , dessen Partikel  
eine Dichte von 0,8 bis 3,6  $\text{gcm}^{-3}$  aufweisen;

30 enthält und der im folgenden als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“  
bezeichnet wird.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

3

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

- 5 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe des speziell ausgewählten erfindungsgemäß zu verwendenden Pulvers (C) gelöst werden konnte. Denn eher stand es zu erwarten, daß die Verwendung von Pulvern (C), deren mittleren Teilchengröße in  
10 der Größenordnung der Trockenschichtdicke der aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellten Basislacke oder Unidecklacke liegt, schwerwiegende Nachteile, insbesondere hinsichtlich der Qualität des optischen Gesamteindrucks sowie der Stärke der Zwischenschichthaftung, mit sich bringen würde.

15

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist physikalisch härtend.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „physikalische Härtung“ die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch  
20 Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bindemittel«, Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über  
25 die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

4

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist thermisch härtbar. Hierbei kann er selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „selbstvernetzend“ die Eigenschaft eines Bindemittels mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthaltend sind, die für eine Vernetzung notwendig sind. Als fremdvernetzend werden dagegen solche Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

15

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“ und „Dual-Cure-Beschichtungsstoff“.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

25

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist ein Einkomponenten(1K)-System.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponenten(1K)-System ein thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtender Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vorliegen.

30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

5

Voraussetzung hierfür ist, daß die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

- 5 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren ein Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-System sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel und das Vernetzungsmittel  
10 getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der  
15 Autoreparaturlackierung, angewandt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist wäßrig. Dies bedeutet, daß seine Bestandteile in Wasser oder in einer Mischung, die aus Wasser und untergeordneten Mengen mindestens eines wassermischbaren organischen  
20 Lösemittels besteht, gelöst und/oder dispergiert vorliegen. Hierbei sind unter „untergeordneten Mengen“ solche Mengen zu verstehen, die die wäßrige Natur der Mischung nicht zerstören.

Der erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen  
25 Beschichtungsstoffs ist das Pulver (C). Hierbei handelt es sich um ein einheitlich zusammengesetztes Pulver (C), d. h., daß seine Partikel stofflich dieselbe Zusammensetzung haben. Oder aber es handelt sich um ein Gemisch aus mindestens zwei Pulvern (C). Welcher Variante der Vorzug geben wird, richtet sich nach den Erfordernissen, die im Einzelfall an den erfindungsgemäßen  
30 Beschichtungsstoff gestellt werden. In den allermeisten Fällen reicht die

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

6

Anwendung eines Pulvers (C) aus, um die erfindungsgemäßen Vorteile zu erzielen.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Pulver (C) ist farblos. Dies bedeutet, daß es keinen Buntton und keine Buntheit, sondern nur Helligkeit aufweist. Somit ist es weiß oder weist einen Grauton auf. Vorzugsweise ist es aber weiß. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998 »Unbuntpunkt«, Seite 590, verwiesen.

Das Pulver (C) ist transparent im Sinne von lasierend oder opak im Sinne von deckend. Vorzugsweise werden transparente Pulver (C) angewandt.

Das Pulver (C) ist im wesentlichen inert. D. h., daß es innerhalb des für die Herstellung, die Lagerung und die Verarbeitung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs üblicherweise vorgesehenen Zeitraums in Wasser und in den in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff gegebenenfalls noch vorliegenden organischen Lösemitteln nur schwer löslich oder unlöslich ist, keine wesentlichen Bestandteile des Beschichtungsstoffs absorbiert oder ausflockt, keine chemischen Reaktionen oder nur sehr langsam ablaufende chemische Reaktionen mit wesentlichen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs eingeht, keine chemischen Reaktionen zwischen den wesentlichen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs katalysiert und durch Hitze und/oder aktinisches Licht in seinen Eigenschaften nicht oder nur sehr langsam verändert wird.

Das Pulver (C) weist eine mittlere Teilchengröße von 1,0 bis 10,0, vorzugsweise 3,0 bis 7,5 und insbesondere 4,0 bis 7,0  $\mu\text{m}$  auf.

Vorteilhafte Pulver (C) haben eine vergleichsweise enge Korngrößenverteilung. D. h., daß sowohl der Anteil an Feinstkorn als auch an Grobkorn vergleichsweise gering ist. Besonders vorteilhafte Pulver (C) haben hierbei eine maximale

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

7

Teilchengröße unterhalb 12, vorzugsweise unterhalb 11 und insbesondere unterhalb 10  $\mu\text{m}$ .

Die Partikel des erfindungsgemäß zu verwendenden Pulvers (C) haben eine  
5 Dichte von 0,8 bis 3,6, vorzugsweise 0,9 bis 3,4, bevorzugt 1,0 bis 3,2 und insbesondere 1,1 bis 3,0  $\text{gcm}^{-3}$ .

Zwar könnten in Einzelfällen auch Partikel mit einer niedrigeren Dichte verwendet werden, indes besteht dann die Gefahr, daß diese Partikel in den  
10 Beschichtungsstoffen bei längerer Lagerung aufschwimmen. Andererseits könnten in Einzelfällen auch Partikel mit einer höheren Dichte verwendet werden, indes besteht dann die Gefahr, daß sich die Partikel bei länger Lagerung vergleichsweise schnell absetzen.

15 Die Partikel der erfindungsgemäß zu verwendenden Pulver (C) können von beliebiger Form sein. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn sie sphärische Form haben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter sphärischer Form eine im wesentlichen kugelige Form zu verstehen. Beispiele kugeliger Formen sind Kugeln, eiförmige Partikel, Dodekaeder oder Ikosaeder, die auch gewisse  
20 Unregelmäßigkeiten aufweisen können.

Beispiele geeigneter Stoffe, aus denen die Partikel bzw. die Pulver (C) bestehen können, sind vernetzte oder unvernetzte, organische oder metallorganische Polymere, anorganische Mineralien, Salze oder Keramikmaterialien oder  
25 organisch modifizierte Keramikmaterialien oder Gemische dieser Stoffe. Von diesen sind die anorganischen Mineralien von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet. Hierbei kann es sich um natürliche und synthetische Mineralien handeln.

30 Beispiele für die gut geeigneten Mineralien sind Siliziumdioxid, Aluminiumsilikate, Calciumsilikate, Magnesiumsilikate,



WO 01/57142

PCT/EP01/00973

8

Calciumaluminiumsilikate, Magnesiumaluminiumsilikate,  
Calciummagnesiumsilikate, Calciummagnesiumaluminiumsilikate,  
Berylliumaluminiumsilikate, Aluminiumphosphat oder Calciumphosphat oder  
Gemische hiervon. Von diesen ist Siliziumdioxid besonders vorteilhaft und wird  
5 deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Pulver (C) weist keine  
methodischen Besonderheiten auf sondern erfolgt mit Hilfe von Methoden, wie sie  
auf dem Gebiet der organischen, metallorganischen oder anorganischen Chemie  
10 üblich und bekannt sind. So können organische Polymere beispielsweise durch  
Emulsions-, Dispersions- oder Fällungspolymerisation oder durch Zerkleinern,  
beispielsweise durch Vermahlen oder Versprühen von Schmelzen oder Lösungen  
bereits hergestellter Polymere hergestellt werden. Die anorganischen Partikel  
können beispielsweise durch Fällungsprozesse und/oder Zerkleinern erzeugt  
15 werden. Bei keramischen Materialien wird üblicherweise zunächst ein Grünling,  
der bereits die gewünschte Pulverform haben kann, hergestellt und anschließend  
gebrannt.

Gegebenenfalls werden die Oberflächen der Partikel einer Nachbehandlung,  
20 beispielsweise einer Hydrophilierung oder einer Hydrophobierung, unterzogen.  
Die Nachbehandlung darf aber nicht die Inertheit der Partikel aufheben.

Die Pulver (C) können als solche in die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe  
eingearbeitet werden, sofern sie sich hierbei leicht verteilen und nicht  
25 agglomerieren. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Pulver (C) als  
Pulverpasten eingearbeitet werden. Weitere Vorteile resultieren, wenn als  
Pastenharze oder Reibharze Bindemittel verwendet werden, die im  
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff enthalten sind.

30 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Pulvern (C) kann  
sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Intensität der Hell-Dunkel-

Schattierungen, die es zu vermeiden gilt, und nach dem vorgegebenen Farbton der farb- und effektgebenden Beschichtung, die aus dem betreffenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff hergestellt wird. Vorzugsweise werden 0,09 bis 5,0, bevorzugt 0,12 bis 3,5 und insbesondere 0,3 bis 2,5 Gew.-%, jeweils  
5 bezogen auf den Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, angewandt.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein Bindemittel (A).

10 Erfindungsgemäß handelt es sich hierbei um mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan (A).

15 Vorteilhafterweise weist das erfindungsgemäß zu verwendende Polyurethan (A) je nach Art der Stabilisierung eine Säurezahl oder Aminzahl von 10 bis 250 mg KOH/g (ionische Stabilisierung oder nichtionische plus ionische Stabilisierung) oder von 0 bis 10 mg KOH/g (nichtionische Stabilisierung), eine OH-Zahl von 30 bis 350 mg KOH/g und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis  
20 100.000 Dalton auf.

Das Polyurethan (A) kann in beliebiger Weise hergestellt werden. Vorzugsweise ist es erhältlich, indem man in einem ersten Verfahrensschritt ein Polyurethanpräpolymer, das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält,  
25 herstellt.

Das Polyurethanpräpolymer ist linear, verzweigt oder kammartig, insbesondere aber linear, aufgebaut. Hierbei enthält das lineare Polyurethanpräpolymer vorzugsweise zwei freie Isocyanatgruppen, insbesondere zwei endständige freie  
30 Isocyanatgruppen. Die verzweigten oder kammartig aufgebauten Polyurethanpräpolymere enthalten vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

10

mehr als zwei, freie Isocyanatgruppen, wobei endständige freie Isocyanatgruppen bevorzugt sind.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanpräpolymere keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise wie in den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, DE-A-44 37 535, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 beschrieben, durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats, insbesondere eines Diisocyanats, mit mindestens einem Polyol, insbesondere einem Diol, wobei die Isocyanatkomponente im molaren Überschuß angewandt wird, so daß endständige freie Isocyanatgruppen resultieren.

Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneten Mengen Polyisocyanate zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethanpräpolymere bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

20

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentame-

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

11

thylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethyliisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und  
5 WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 93 785 beschrieben wird; Tetramethylxylylidendiisocyanat (TMXDI® der Firma CYTEC), Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat,  
15 Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an mindestens einem der vorstehend  
20 beschriebenen Diisocyanate hergestellt worden sind, und/oder Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen enthaltende Polyisocyanate. Bevorzugt werden Polyisocyanate verwendet, die im statistischen Mittel 2,5 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 mPas aufweisen.  
25 Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten  
30 auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate, wie sie durch katalytische

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

12

Oligomerisierung von Diisocyanaten unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat  
5 oder Stearylisocyanat oder Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-  
Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma  
CYTEC),

Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte  
10 Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie

15

- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

hergestellt werden.

20

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

25 Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

13

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure oder Dimerfettsäuren oder  
5 Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte  
10 Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydro-  
15 phthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertigen Ester mit aliphatischen  
20 Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch  
25 Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

14

Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole. Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen.

5 Geeignete Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die  
10 stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclo-  
15 hexyl-2-methylpropandiol-1,3 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexan-diol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-Bis(2'-hydroxypropyl)-benzol oder 1,3-Bis(2'-hydroxypropyl)-benzol.

20 Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden.

Von diesen Diolen sind Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

25

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Die vorstehend genannten Triole können auch als solche für die Herstellung der  
30 erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

15

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.- Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole,  
5 Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und  
10 (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die  
15 Gegenwart von entzündigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel  $-(CO-(CHR)_m-CH_2-O)-$  aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro  
20 Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ###-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt.  
25 Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole,  
30 die durch Reaktion von beispielsweise ###-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.



WO 01/57142

PCT/EP01/00973

16

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000. Gut geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen

5 Formel  $H-(O-(CHR^1)_o)_pOH$ , wobei der Substituent  $R^1$  = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index  $o$  = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index  $p$  = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und

10 Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) in Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen

15 verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethane (A) gewährleistet. Sie dienen dann als die nachstehend beschriebenen funktionellen nichtionischen Gruppen (a3).

Das erfindungsgemäß zu verwendende Polyurethan (A) enthält entweder

20

(a1) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen,

25 oder

(a2) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen,

30 und/oder

(a3) nichtionische hydrophile Gruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a1), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen  
5 überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phosgingruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (a1) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre  
10 Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen, quaternäre Phosphoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

15 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a2), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

20 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (a2) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für die in Kationen umwandelbaren  
25 funktionellen Gruppen (a1) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für die in Anionen umwandelbaren  
30 funktionellen Gruppen (a2) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

18

Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel

5 Dimethylethanolamin eingesetzt.

Die insgesamt in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzte Menge an Neutralisationsmittel wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (a1) oder (a2) des erfindungsgemäß

10 zu verwendenden Polyurethans (A) neutralisiert werden.

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentiell) kationischen Gruppen (a1) in die Polyurethanpräpolymere erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und

15 mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Aminzahl berechnet werden.

Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen

20 die Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe vor der Bildung der kationischen Gruppe (a1) wieder hydrolysiert wird, oder N,N-

25 Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-dimethylolethyl- oder -propylamin.

Die Einführung von (potentiell) anionischen Gruppen (a2) in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens

30 eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

19

Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind solche, die zwei gegenüber  
5 Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind die vorstehend beschriebenen. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am ###-ständigem Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren  
10 haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die ###,###-Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel  $R^2$ -  
15  $C(CH_2OH)_2COOH$ , wobei  $R^2$  für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut geeigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige  
20 Verbindungen sind beispielsweise ###,###-Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.

Nichtionische stabilisierende Poly(oxyalkylen)gruppen (a3) können als laterale  
25 oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können beispielsweise Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel  $R^3O-(-CH_2-CHR^4-O-)_rH$  in der  $R^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R^4$  für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und der Index  $r$  für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht,

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

20

eingesetzt werden. (vgl. die Patentschriften EP-A-0 354 261 oder EP-A-0 424 705).

Von diesen funktionellen (potentiell) ionischen Gruppen (a1) und (a2) und  
5 funktionellen nichtionischen Gruppen (a3) sind die (potentiell) anionischen Gruppen (a2) vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Der Einsatz von Polyolen, Polyaminen und Aminoalkoholen führt zur Molekulargewichtserhöhung der Polyurethanpräpolymere (A).

10

Geeignete Polyole für die Kettenverlängerung sind Polyole mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes  
15 Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder deren Mischungen (vgl. Patentschriften EP-A-0 339 433, EP-A-0 436 941, EP-A-0 517 707).

20

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige  
25 Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-  
30 Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

21

Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

- 5 Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein
- 10 Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin oder Diethanolamin.

- 15 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) können endständige und/oder laterale olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten. Gruppen dieser Art können beispielsweise mit Hilfe von Verbindungen eingeführt werden, welche mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe, insbesondere Hydroxylgruppe, und mindestens eine Vinylgruppe aufweisen. Beispiele geeigneter Verbindungen
- 20 dieser Art sind Trimethylolpropanmonoallylether oder Trimethylolpropanmono(meth)acrylat.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) können mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen gepfropft werden. Beispiele geeigneter
- 25 erfindungsgemäß zu verwendender Polyurethane (A), welche als Pfropfmischpolymerisate vorliegen, sind aus den Patentschriften EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 730 613 bekannt.

- Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) weist
- 30 methodisch keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

22

bekannten Methoden, wie sie im eingangs zitierten Stand der Technik beschrieben sind.

Der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) an den  
5 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen kann ebenfalls außerordentlich breit  
variieren und richtet sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck der  
Beschichtungsstoffe. Sofern die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe  
thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind, richtet sich  
der Gehalt insbesondere nach der Funktionalität der Polyurethane (A) bezüglich  
10 der Vernetzungsreaktion mit dem Vernetzungsmittel (D). Erfindungsgemäß ist es  
von Vorteil, die Mengen, wie sie im eingangs zitierten Stand der Technik  
beschrieben sind, zu verwenden. Bevorzugt werden 10 bis 80, besonders  
bevorzugt 15 bis 70 und insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den  
Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, verwendet.

15 Der dritte wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist  
mindestens ein farb- und/oder effektgebendes, insbesondere ein effektgebendes  
Pigment (B).

20 Die Pigmente (B) können aus anorganischen oder organischen Verbindungen  
bestehen. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der  
erfindungsgemäße Wasserbasislack und Unidecklack, spez. der erfindungsgemäße  
Wasserbasislack, gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter  
Pigmente (B) eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer  
25 Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

Als Effektpigmente (B) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche  
Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen,  
handelsübliche Edelstahlbronzen und nichtmetallische Effektpigmente, wie zum  
30 Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird  
auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

23

176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (B) sind Titandioxid,  
5 Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis  
10 »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

Die Pigmente (B) können als solche in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff eingearbeitet werden, sofern sie sich hierbei leicht verteilen und nicht  
15 agglomerieren und/oder ihre für die optischen Effekte verantwortliche Form nicht geschädigt oder zerstört wird. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Pigmente (B) als Pigmentpasten eingearbeitet werden. Weitere Vorteile resultieren, wenn als Pastenharze oder Reibharze Bindemittel verwendet werden, die im erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff enthalten sind.

20

Der Anteil der Pigmente (B) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann außerordentlich breit variieren und richtet sich vor allem nach der Deckkraft der Pigmente, dem gewünschten Farbton und dem gewünschten optischen Effekt. Vorzugsweise sind die Pigmente (B) in dem erfindungsgemäßen  
25 Beschichtungsstoff in einer Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogenen auf den Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

30 Außer den vorstehend beschriebenen Bestandteilen (A), (B) und (C) kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens einen festen, flüssigen oder



WO 01/57142

PCT/EP01/00973

24

gasförmigen organischen und/oder anorganischen, nieder- und/oder hochmolekularen Zusatzstoff (D) enthalten.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (D) für thermisch und thermisch und mit  
5 aktinischer Strahlung härtbarer erfindungsgemäßer Beschichtungsstoffe sind Vernetzungsmittel (D) wie unblockierte Polyisocyanate, insbesondere die vorstehend beschriebenen, partiell oder vollständig blockierte Polyisocyanate, insbesondere diejenigen, die sich von den vorstehend beschriebenen ableiten, Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze,  
10 Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von  
15 Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden. Derartige Vernetzungsmittel sind dem Fachmann gut bekannt und werden von zahlreichen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten.

20 Je nach Reaktivität des Vernetzungsmittels (D) kann es den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen direkt zugesetzt werden, wodurch ein sogenanntes Einkomponentensystem resultiert. Handelt es sich indes um ein besonders reaktives Vernetzungsmittel (D), wie ein Polyisocyanat oder ein Epoxid, wird dieses im allgemeinen erst kurz vor der Verwendung den erfindungsgemäßen  
25 Beschichtungsstoffen zugesetzt. Hierbei resultiert ein sogenanntes Zwei- oder Mehrkomponentensystem.

Sollen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe nicht nur thermisch sondern auch mit aktinischer Strahlung härtbar (Dual Cure) sein, enthalten sie auch noch  
30 übliche und bekannte Zusatzstoffe (D), die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind. Besonders bevorzugt wird UV-Licht angewandt. Beispiele geeigneter

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

25

Zusatzstoffe (D), die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, sind (meth)acryl-, allyl-, vinyl- oder dicyclopentadienylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere oder Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyesteracrylate, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate  
5 oder die entsprechenden Methacrylate.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren Reaktiverdünner (D) für die thermische Härtung oder für die Härtung mit aktinischer Strahlung enthalten.

10 Beispiele geeigneter Reaktiverdünner (D) für die thermische Härtung sind oligomere Polyole (D), welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung er-  
15 hältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C<sub>5</sub>-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu  
20 verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht Mw von 600 bis 1100 auf;

Weitere Beispiele geeigneter Polyole (D) sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert  
25 sind, insbesondere Diethyloctandiole.

Weitere Beispiele zu verwendender Polyole (D) sind hypervverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von  
30 Ditrimethylolpropan, Diglycerin, Ditrimethylolethan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

26

hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperververzweigter und dendrimer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060  
5 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Als strahlenhärtbare Reaktivverdünner (D) kommen niedermolekulare  
10 polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind Ester der Acrylsäure mit Polyolen, wie Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythrittriacylat oder Pentaerythrittetraacylat; oder Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkylacrylaten mit Polyisocyanaten, insbesondere aliphatischen  
15 Polyisocyanaten.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Zusatzstoffen (D) oder anstelle von diesen kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff übliche und bekannte Bindemittel (D) enthalten.

20

Beispiele üblicher und bekannter Bindemittel (D) sind oligomere und polymere, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, insbesondere die in der Patentschrift DE-A-197 36 535, DE-A-44 37 535 oder DE-A-197 41 554  
25 beschrieben; Polyester, insbesondere die in den Patentschriften DE-A-40 09 858 oder DE-A-44 37 535 beschrieben; Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester, oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymerisate und/oder die Polyester besonders vorteilhaft  
30 sind.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

27

Ansonsten kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff lackübliche Additive als Zusatzstoffe (D) in wirksamen Mengen enthalten. Art und Menge der Additive (D) richten sich vor allem nach dem Verwendungszweck des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

5

Beispiele geeigneter Additive (D) sind

- 10 - organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl;
- 15 - UV-Absorber;
- Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung;
- 20 - Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- 25 - Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen
- 30 und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

28

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polurethane;
- 5 - Haftvermittler;
- Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- 10 - Flammenschutzmittel,
- rheologiesteuernde Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate; oder
- 25 - wassermischbare nieder- und hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“);
- Photoinitiatoren, wie Photoinitiatoren vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise
- 30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

29

bei photochemischen Reaktionen auftreten; beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen.

- 5 Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (D) werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

- 10 Methodisch gesehen weist die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Dispergieren seiner Bestandteile in Wasser, wobei Primär- oder Sekundärdispersionverfahren sowie übliche und bekannte Mischaggregate wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder angewandt werden. Beispielhaft sei auf den eingangs zitierten Stand der Technik verwiesen.

15

- Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Wasserbasislack, ist hervorragend für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten nach dem Naß-in-naß-Verfahren geeignet. Des weiteren ist der
- 20 erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Unidecklack, hervorragend für die Herstellung von einschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen geeignet.

- Ansonsten kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch noch als
- 25 Klebstoff oder Dichtungsmasse oder als Ausgangsprodukt für die Herstellung freitragender Lackfilme verwendet werden.

- Besondere Vorteile entfaltet der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff in seiner Verwendung als Wasserbasislack im Rahmen des Naß-in-naß-Verfahrens bei dem
- 30 der Wasserbasislack auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert und getrocknet, indes nicht gehärtet wird, wonach man auf die Wasserbasislackschicht

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

30

einen Klarlack appliziert und die resultierende Klarlackschicht gemeinsam mit der Wasserbasislackschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtet.

5 Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Schichten unter der Anwendung von Hitze oder der kombinierten Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung (Dual Cure) nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und  
10 Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach sind die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen auch für Anwendungen außerhalb der Automobilerstlackierung und der Autoreparaturlackierung geeignet. Hierbei kommen sie insbesondere für die Lackierung von Möbeln und für die industrielle  
15 Anwendung, inklusive Coil Coating und Container Coating, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Anwendungen eignen sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen oder Emballagen.

20

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.  
25 Üblicherweise wird, insbesondere in der Automobillackierung, hierauf noch eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung aufgetragen, die als Bestandteil der Grundierung angesehen werden kann.

Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE,  
30 LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB,

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

31

PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Wasserbasislacks und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Wasserbasislack nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Besonders vorteilhaft ist es, den erfindungsgemäßen Wasserbasislack in einem ersten Auftrag durch ESTA und einem zweiten Auftrag pneumatisch zu applizieren.

30



WO 01/57142

PCT/EP01/00973

32

Enthalten die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke Bestandteile, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, wird die Applikation vorzugsweise unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Selbstverständlich können diese Applikationsmethoden im Rahmen des erfindungsgemäßen Naß-in-naß-  
5 Verfahrens auch für die Applikation der Klarlackschicht verwendet werden.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der  
10 Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine  
15 vorzeitige vollständige Vernetzung.

Die physikalische Härtung findet bereits bei während der Ruhezeit statt und kann durch die Anwendung von Hitze beschleunigt werden, wobei die nachstehend bei der thermischen Härtung angewandten Methoden angewandt werden können.

20

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische  
25 Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 60 bis 100 °C und insbesondere 80 bis 100 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 45 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt  
30 werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 155 °C nicht zu überschreiten.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

33

Auch die Härtung mit aktinischer Strahlung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Bestrahlen mit UV-Lampen und/oder Elektronenstrahlquellen vorzugsweise unter  
5 Inertgas.

Bei der gemeinsamen Härtung der erfindungsgemäßen Dual Cure-Wasserbasislackschichten mit den Klarlackschichten können die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung gleichzeitig oder alternierend  
10 eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den  
15 jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist, aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Hierbei zeigt sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks, daß sämtliche üblichen und bekannten Klarlacke im Rahmen  
20 des Naß-in-naß-Verfahrens mit der erfindungsgemäßen Wasserbasislackschicht kombiniert werden können.

Beispiele geeigneter bekannter Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind aus den Patentschriften DE-A-42  
25 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen  
30 hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

34

einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und carbamat- und/oder allophanatmodifizierte Aminoplastharze als Vernetzungsmittel (vgl. US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142).

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.

Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-196 13 547 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem wäßrigen Medium dispergiert.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

Innerhalb der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung kann die Dicke der einzelnen Schichten breit variieren. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil,

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

35

wenn die Wasserbasislackschicht eine Dicke von 5 bis 25  $\mu\text{m}$ , insbesondere 7 bis 20  $\mu\text{m}$ , und die Klarlackschicht eine Dicke von 15 bis 120  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 30 bis 80  $\mu\text{m}$  und insbesondere 40 bis 70  $\mu\text{m}$  aufweist.

- 5 Die erfindungsgemäßen Ein- und Mehrschichtlackierungen weisen hervorragende optische, mechanische und chemische Eigenschaften auf. So sind sie frei von jeglichen Oberflächenstörungen wie Schrumpf (wrinkling). Sie weisen außerdem eine besonders hohe Deckkraft und hervorragende optische Effekte, insbesondere wolkenfreie Metallic-Effekte, auf.

10.

#### Beispiel und Vergleichsversuche V1 und V2

- 15 Die Herstellung und Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasserbasislacks (Beispiel) und zweier nicht erfindungsgemäßer Wasserbasislacke (Vergleichsversuch V1)

Für das Beispiel und die Vergleichsversuche V1 und V2 wurden die folgenden Bestandteile bereitgestellt bzw. hergestellt:

20

#### 1. Polyurethandispersion (A):

- 25 Die Polyurethandispersion (A) wurde gemäß der in der deutschen Patentschrift DE-A-44 37 535 auf Seite 7, Zeilen 21 bis 34, „B Herstellung einer wäßrigen Polyurethandispersionen“, angegebenen Vorschrift hergestellt. Der Festkörpergehalt der Dispersion lag bei 31 Gew.-%

#### 2. Sekundäre wäßrige Acrylatdispersion:

30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

36

Die sekundäre wäßrige Acrylatdispersion wurde, wie in der deutschen Patentschrift Patentschrift DE-A-44 37 535 auf Seite 8, Zeilen 25 bis 49, „E Herstellung einer wäßrigen Polyacrylatdispersion“, beschrieben, hergestellt. Der Festkörpergehalt der Dispersion lag bei 40 Gew.-%.

5

### 3. Wäßrige Lösung eines Polyesters:

Die wäßrige Lösung eines Polyesters wurde, wie in der in der deutschen Patentschrift Patentschrift DE-A-44 37 535 auf Seite 7, Zeilen 6 bis 19, „A Herstellung einer wäßrigen Polyesterharzlösung“, angegebenen Vorschrift hergestellt und mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 60 Gew.-% eingestellt.

10

### 4. Rheologiehilfsmittel:

3%ige wäßrige Suspension eines synthetischen Schichtsilikats; Laponite® RD der Firma Laporte.

15

### 5. Metallic-Pigment-Paste:

6,0 Gewichtsteile einer 65%ige Suspension von Aluminiumflakes (Aluminium Stapa Hydrolux® der Firma Eckart) wurden mit 6,5 Gewichtsteilen Butylglykol und 2,1 Gewichtsteilen der wäßrigen Lösung des Polyesters gemäß Ziff. 3. homogenisiert.

20

### 6. Melaminharzlösung:

Maprenal® VMF 3924 (70%ig) der Firma Clariant.

25

### 7. Neutralisationsmittel:

10%ige wäßrige Lösung von Dimethylethanolamin.

30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

37

**8. Netzmittel:**

Handelsübliches Netzmittel der Firma Air Products (50%ig in Butylglykol).

5

**9. Erfindungsgemäß zu verwendende Siliziumdioxidpaste:**

30 Gewichtsteile der wäßrigen Lösung des Polyesters gemäß Ziff. 3., 46  
Gewichtsteile Butylglykol, 12 Gewichtsteile Wasser und 12 Gewichtsteile eines  
10 Siliziumdioxidpulvers einer mittleren Teilchengröße von  $5,8 \mu\text{m}$  und einer Dichte  
der Partikel von  $2,1 \text{ gcm}^{-3}$  wurden miteinander vermischt und homogenisiert.

**10. Lösemittel-/Polyestergemisch der Siliziumdioxidpaste****15 Beispiel 1**

Für das Beispiel 1 wurden 30 Gewichtsteile des Rheologiehilfsmittels gemäß Ziff.  
3. vorgelegt. Unter Rühren wurden hierzu in der angegebenen Reihenfolge 27  
Gewichtsteile der Polyurethandispersion der Ziff. 1., 3,0 Gewichtsteile der  
20 Polyesterlösung gemäß Ziff. 3., 6,0 Gewichtsteile der sekundären wäßrigen  
Acrylatdispersion gemäß Ziff. 2., 2,1 Gewichtsteile Butylglykol, 6,0  
Gewichtsteile Melaminharz gemäß Ziff. 6, 0,3 Gewichtsteile Neutralisationsmittel  
gemäß Ziff. 7., 1,5 Gewichtsteile des Netzmittels gemäß Ziff. 8 und 6,0  
Gewichtsteile deionisiertes Wasser zugegeben. Die resultierende Mischung wurde  
25 homogenisiert und in der angegebenen Reihenfolge mit 3,0 Gewichtsteilen der  
erfindungsgemäß zu verwendenden Siliziumdioxidpaste gemäß Ziff. 9 und mit  
14,6 Gewichtsteilen der Metallic-Pigment-Paste gemäß Ziff. 5. versetzt.

Der resultierende Wasserbasislack wurde mit dem Neutralisationsmittel gemäß  
30 Ziff. 7. auf einen pH-Wert von 7,8 bis 8,2 und mit deionisiertem Wasser auf eine  
Viskosität von 70 bis 80 mPas bei einer Scherung von  $1000 \text{ s}^{-1}$  eingestellt.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

38

### Vergleichsversuch V1

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß keine Siliziumdioxidpaste gemäß Ziff. 9  
5 angewandt wurde.

### Vergleichsversuch V2

Vergleichsversuch V1 wurde wiederholt, nur daß 2,64 Gewichtsteile des  
10 Lösemittel-/Polyestergemischs der Siliziumdioxidpaste gemäß Ziff. 10 zugesetzt wurden.

Für die Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Wasserbasislacke wurden in üblicher und bekannter Weise Prüftafeln der Abmessungen 30 x 70 cm  
15 hergestellt. Hierzu wurden Stahltafeln (Karosseriebleche), die mit einer üblichen und bekannten kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung beschichtet waren, mit einem handelsüblichen Füller der Firma BASF Coatings AG) beschichtet, wonach die resultierende Füllerschicht während fünf Minuten bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65%  
20 abgelüftet und in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 140 °C eingebrannt wurde.

Nach dem Abkühlen der Prüftafeln auf 20 °C wurden die Wasserbasislacke in zwei Spritzgängen appliziert. Der erste Auftrag erfolgte mittels ESTA  
25 (Glockendrehzahl: 45.000 1/min, Lenkluft ESTA: 120 NI/min, Spannung: 65 kV, Abstand: 0,25 m, Ausflußmenge Lack: 170 ml/min), entsprechend einer Trockenfilmdicke von 8 bis 10 µm. Der zweite Auftrag erfolgte pneumatisch (Abstand: 0,32 m, Ausflußmenge Lack: 540 ml/min, Zerstäuberluft - Menge: 300 NI/min, Zerstäuberluft - Druck: 4,8 bar, Hornluft - Menge: 395 NI/min, Hornluft  
30 - Druck: 5,2 bar), entsprechend einer Trockenfilmdicke von 4 bis 6 µm. Die Wasserbasislackschicht wurde nach den ersten und zweiten Auftrag jeweils

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

39

während 2 min abgelüftet. Anschließend wurde die Wasserbasislackschicht während 10 min bei 80 °C vorgetrocknet, abgekühlt und mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Klarlack (Firma BASF Coatings AG) überschichtet. Hiernach wurden Wasserbasislackschicht und Klarlackschicht  
5 während 30 min bei 130 °C eingebrannt, wodurch die erfindungsgemäße effektgebende Mehrschichtlackierung des Beispiels und die nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen der Vergleichsversuche V1 und V2 mit einer Trockenfilmdicke der Klarlackierung von 40 µm resultierten.

10 Die Prüftafeln wurden unter diffusem Licht aus einem Abstand von 2 bis 3 m in Aufsicht (80°) und in Schrägsicht (40°) hinsichtlich der Hell-Dunkel-Schattierung (Wolken) visuell beurteilt und benotet (Note 1: keine Wolken sichtbar; bis Note 5: Wolken sehr deutlich sichtbar).

15 Bei dem Beispiel resultierte in Aufsicht die Note 2 und in Schrägsicht die Note 3. Bei dem Vergleichsversuchen V1 und V2 resultierten in Aufsicht jeweils die Note 4 und in Schrägsicht jeweils die Note 5. Dies untermauert, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung des Siliziumdioxids eine signifikante Verbesserung der Hell-Dunkel-Schattierung erzielt wird.

20



WO 01/57142

PCT/EP01/00973

40

**Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung  
härtpbarer wäßriger Beschichtungsstoff und seine Verwendung**

**5 Patentansprüche**

1. Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung  
härtpbarer wäßriger Beschichtungsstoff, enthaltend
  - 10 A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch  
ungesättigten Verbindungen gefropftes, ionisch und/oder  
nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel,
  - B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
  - 15 C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des  
Beschichtungsstoffs im wesentlichen inertes, transparentes oder  
opakes Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0  $\mu\text{m}$ ,  
dessen Partikel eine Dichte von 0,8 bis 3,6  $\text{gcm}^{-3}$  aufweisen.
- 20 2. Wäßriger Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Pulver (C) eine mittlere Teilchengröße von 4,0 bis 7,0  $\mu\text{m}$   
aufweisen.
- 25 3. Wäßriger Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Partikel eine Dichte von 0,9 bis 3,2  $\text{gcm}^{-3}$   
aufweist.
- 30 4. Wäßriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Partikel eine sphärische Form haben.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

41

5. Wäßriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver (C) eine maximale Teilchengröße unterhalb 12 µm aufweist.
- 5 6. Wäßriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel aus vernetzten oder unvernetzten, organischen oder metallorganischen Polymeren, anorganischen Mineralien, Salzen oder Keramikmaterialien oder organisch modifizierten Keramikmaterialien oder aus Gemischen dieser Stoffe bestehen.
- 10 7. Wäßriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel aus Siliziumdioxid, Aluminiumsilikaten, Calciumsilikaten, Magnesiumsilikaten, Calciumaluminiumsilikaten, Magnesiumaluminiumsilikaten, Calciummagnesiumsilikaten, 15 Calciummagnesiumaluminiumsilikaten, Berylliumaluminiumsilikaten, Aluminiumphosphat und/oder Calciumphosphat bestehen.
8. Wäßriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er das Pulver (C) in einer Menge von, bezogen auf 20 den Festkörpergehalt, 0,09 bis 5,0 Gew.-% enthält.
9. Verwendung des wäßrigen Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung einschichtiger oder mehrschichtiger farb-und/oder effektgebender Lackierungen für die Automobilerst- und -reparaturalackierung, die industrielle Lackierung, inclusive Coil Coating 25 und Container Coating, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Beschichtungsstoff als Wasserbasislack und Unidecklack in der 30 Automobilerst- und -reparaturalackierung verwendet wird.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

42

11. Verfahren zur Herstellung einer ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder  
effektgebenden Lackierung durch Applikation mindestens einer Schicht  
des wäßrigen Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 auf  
ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat und thermische Härtung oder  
5 Härtung mit Hitze und aktinischem Licht der resultierenden  
Naßschicht(en).
12. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden  
Mehrschichtlackierung nach dem Naß-in-naß-Verfahren durch
- 10 (I) Applikation einer Wasserbasislackschicht auf ein grundiertes oder  
ungrundiertes Substrat,
- (II) Ablüften und Zwischentrocknen der resultierenden  
15 Wasserbasislackschicht,
- (III) Applikation einer Klarlackschicht auf der Wasserbasislackschicht  
und
- 20 (IV) thermische Härtung oder Härtung mit Hitze und aktinischem Licht  
der beiden Naßschichten,
- dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserbasislack den wäßrigen  
Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet.

25